

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-265166

(43)Date of publication of application : 18.09.2002

(51)Int.Cl.

B66B 7/10

(21)Application number : 2001-067223

(71)Applicant : HITACHI BUILDING SYSTEMS CO LTD

(22)Date of filing : 09.03.2001

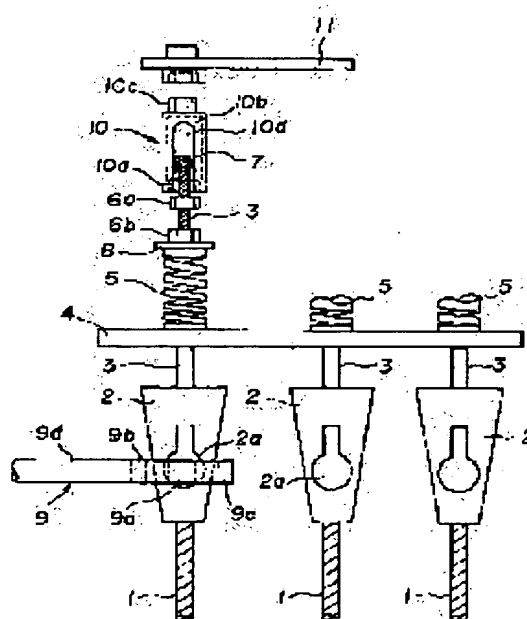
(72)Inventor : KATO MASAHIRO
ISHIYAMA TSUTOMU
KON JUNJI

(54) ADJUSTMENT JIG FOR ELEVATOR MAIN ROPE END

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an adjustment jig for an elevator main rope end capable of corresponding to a socket of any type and improving workability.

SOLUTION: A socket detent tool 9 is provided with an inserting part 9a inserted in a hole part 2a of a socket 2, socket surface abutting parts 9b and 9c gripping the socket 2 with the inserting part 9a, and a handle part 9d with the inserting part 9a and the socket surface abutting parts 9b and 9c connected in a row on one end sides. A box socket 10 is provided with an engaging part 10a engaging to a lock nut 6b, a cylindrical part 10 housing a rod 3 extended from the engaging part 10a, a fastening part 10c provided on an upper end of the cylindrical part 10b, and a slit 10d formed to an intermediate position from the fastening part 10c to the cylindrical part 10b. The socket 2 is gripped by the socket detent tool 9 and the lock nut 6b is screwed by the box socket 10.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

THIS PAGE BLANK (11/15/70)

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-265166

(P 2 0 0 0 - 2 6 5 1 6 6 A)

(43) 公開日 平成12年9月26日 (2000. 9. 26)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C09K 11/08		C09K 11/08	G 3K007
11/56	CPC	11/56	4H001
H05B 33/14		H05B 33/14	Z

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全8頁)

(21) 出願番号	特願平11-89081	(71) 出願人	000002185 ソニー株式会社 東京都品川区北品川6丁目7番35号
(22) 出願日	平成11年3月30日 (1999. 3. 30)	(72) 発明者	井原 優 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平11-8039	(72) 発明者	五十嵐 崇裕 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
(32) 優先日	平成11年1月14日 (1999. 1. 14)	(74) 代理人	100067736 弁理士 小池 晃 (外2名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

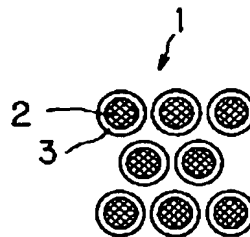
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛍光体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 低電圧で励起可能であり、薄型化されたディスプレイ用に好適である。

【解決手段】 ナノ構造結晶を有する蛍光体粒子の周囲がガラス成分でコーティングされている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ナノ構造結晶を有する蛍光体粒子の周囲がガラス成分でコーティングされていることを特徴とする蛍光体。

【請求項2】 上記ガラス成分は、テトラエトキシシランをエタノール、イオン交換水、塩酸中で重合して得られたゲルからなることを特徴とする請求項1記載の蛍光体。

【請求項3】 上記蛍光体粒子は、共沈を利用した液相反応にて合成されたものであることを特徴とする請求項1記載の蛍光体。

【請求項4】 上記蛍光体粒子は、テルビウムによって付活された硫化亜鉛からなることを特徴とする請求項1記載の蛍光体。

【請求項5】 上記蛍光体粒子は、テルビウム及びフッ素によって付活された硫化亜鉛からなることを特徴とする請求項1記載の蛍光体。

【請求項6】 上記蛍光体粒子は、ユーロピウムによって付活された硫化亜鉛からなることを特徴とする請求項1記載の蛍光体。

【請求項7】 上記蛍光体粒子は、ユーロピウム及びフッ素によって付活された硫化亜鉛からなることを特徴とする請求項1記載の蛍光体。

【請求項8】 紫外線照射処理が施されていることを特徴とする請求項1記載の蛍光体。

【請求項9】 共沈を利用した液相反応により蛍光体粒子を得る第1の工程と、

上記蛍光体粒子に対してゲル状のガラス成分を反応させることにより、当該蛍光体粒子の周りをガラス成分で覆う第2の工程とを有し、

上記第2の工程において、上記ゲル状のガラス成分は、テトラエトキシシランをエタノール、イオン交換水、塩酸中で重合して得られたものであることを特徴とする蛍光体の製造方法。

【請求項10】 上記第1の工程では、溶媒中で酢酸亜鉛と硝酸テルビウムとを硫化ナトリウムとともに液相反応させることにより、テルビウムがドーブされた硫化亜鉛からなる蛍光体粒子を得ることを特徴とする請求項9記載の蛍光体の製造方法。

【請求項11】 上記第1の工程では、溶媒中で酢酸亜鉛と硝酸テルビウムとフッ化ナトリウムとを硫化ナトリウムとともに液相反応させることにより、テルビウム及びフッ素がドーブされた硫化亜鉛からなる蛍光体粒子を得ることを特徴とする請求項9記載の蛍光体の製造方法。

【請求項12】 上記第1の工程では、溶媒中で酢酸亜鉛と硝酸ユーロピウムとを硫化ナトリウムとともに液相反応させることにより、ユーロピウムがドーブされた硫化亜鉛からなる蛍光体粒子を得ることを特徴とする請求項9記載の蛍光体の製造方法。

【請求項13】 上記第1の工程では、溶媒中で酢酸亜鉛と硝酸ユーロピウムとフッ化ナトリウムとを硫化ナトリウムとともに液相反応させることにより、ユーロピウム及びフッ素がドーブされた硫化亜鉛からなる蛍光体粒子を得ることを特徴とする請求項9記載の蛍光体の製造方法。

【請求項14】 上記第2の工程の後に、当該第2の工程において周りがガラス成分で覆われた上記蛍光体粒子に対して紫外線を照射する第3の工程を有することを特徴とする請求項9記載の蛍光体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、蛍光体粒子及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、SiやGe等に代表される超微粒子、ポーラスシリコン等のII-VI族半導体においてそのナノ構造結晶が特異的な光学的特性を示すことが注目されている。ここで、ナノ構造結晶とは、数nm程度の粒径の結晶粒のことをいい、一般的にナノクリスタルと呼ばれる。

【0003】II-VI族半導体において、上述したようなナノ構造結晶を有する場合と、バルク状の結晶を有する場合とを比較すると、ナノ構造結晶を有する場合には、良好な光吸収特性及び発光特性を示すことになる。これは、ナノ構造結晶を有するII-VI族半導体では、量子サイズ効果が発現するため、バルク状の結晶構造の場合よりも大きなバンドギャップを有するためと考えられる。すなわち、ナノ構造結晶を有するII-VI族半導体においては、量子サイズ効果によりバンドギャップが広げられるのではないかと考えられている。

【0004】ところで、テレビ等のディスプレイには、様々な蛍光体を用いられている。現在、テレビ等のディスプレイに用いられている蛍光体の粒径は、数ミクロン(3~10 μ m)程度である。そして、近年、様々なディスプレイが開発され、特に薄型化という観点でプラズマディスプレイ(PDP)やフィールド・エミッション・ディスプレイ(FED)やエレクトロ・ルミネッセンス・ディスプレイ(ELD)が注目されている。

【0005】その中でも特に注目されているFEDでは、薄型化されると電子ビームの電圧を低下させる必要がある。しかしながら、薄型化されたディスプレイにおいて、上述したような粒径が数 μ m程度の蛍光体を用いると、電子ビームの電圧が低いために十分に発光しない。すなわち、このような薄型化されたディスプレイでは、従来の蛍光体を十分に励起させることができなかった。これは、従来の蛍光体の結晶が大きいため、照射された電子ビームが蛍光体の発光する部分にまで到達することができないためである。つまり、粒径が数 μ m程度の従来の蛍光体は、薄型化されたディスプレイに用いら

れた場合、十分に発光することがなかった。従って、蛍光体としては、低電圧で励起可能なものが、薄型化されたディスプレイ、特にFEDに適したものと言える。このような条件を満たす蛍光体として上述したようなナノ構造結晶を有するII-VI族半導体を挙げるができる。

【0006】また、CRTの分野においてもますます高精細化が進んでおり、より微細な蛍光体が要求されており、このような条件を満たす蛍光体として、上述したようなナノ構造結晶を有するII-VI族半導体を挙げるができる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、低電圧で励起可能な蛍光体として実用化されているものは、青緑色発光をするZnO：Znぐらいしかないのが現状である。ナノ構造結晶を有するII-VI族半導体の製造方法は、十分に検討されておらず、所望の蛍光体を製造することができない。このため、薄型化されたディスプレイ用の好適な蛍光体を製造する方法が待ち望まれている。また、超高精細CRT用の微細蛍光体を製造する方法も待ち望まれている。

【0008】本発明は、このような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、低電圧で励起可能であり、薄型化されたディスプレイ用に好適な蛍光体及びその製造方法を提供することを目的とする。

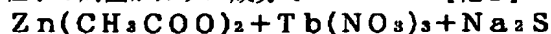
【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の蛍光体は、ナノ構造結晶を有する蛍光体粒子の周囲がガラス成分でコーティングされていることを特徴とする。

【0010】上述したような本発明に係る蛍光体では、蛍光体粒子の周囲がガラス成分でコーティングされているので、電子線励起において発光効率が良くなる。

【0011】また、本発明の蛍光体の製造方法は、共沈を利用した液相反応により蛍光体粒子を得る第1の工程と、上記蛍光体粒子に対してゲル状のガラス成分を反応させることにより、当該蛍光体粒子の周りをガラス成分で覆う第2の工程とを有し、上記第2の工程において、上記ゲル状のガラス成分は、テトラエトキシシランをエタノール、イオン交換水、塩酸中で重合して得られたものであることを特徴とする。

【0012】上述したような本発明にかかる蛍光体の製造方法では、第1の工程で液相反応によって蛍光体粒子を得、さらに第2の工程でゲル状のガラス成分を反応させることにより、蛍光体粒子の周囲がガラス成分でコー



【0023】以上のような反応により、付活剤としてTbがドーブされた硫化亜鉛からなる蛍光体粒子ZnS：Tbが得られる。なお、本方法において、付活剤は、塩

ティングされ、電子線励起において発光効率が良い蛍光体を得られる。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明する。

【0014】本実施の形態に係る蛍光体の一例を図1に模式的に示す。この蛍光体1は、蛍光体粒子2の周囲が、ガラス成分3によって覆われている。

【0015】この蛍光体粒子2は、付活剤がドーブされた硫化亜鉛からなり、その粒径は約3nm程度である。硫化亜鉛に付活剤をドーブさせることで、励起子、電子及び正孔対を数nmの範囲に閉じこめることができる量子サイズ効果を生じさせ、広いバンドギャップを有するものとなる。

【0016】このような、硫化亜鉛にドーブされる付活剤としては、テルビウム(Tb)、ユーロピウム(Eu)、フッ素(F)等を挙げるができる。これらの付活剤は、硫化亜鉛にドーブされると、固有の発色性をもつ。具体的に、例えばTb及びTbF₃は緑色の発光及び残光を示す。また、Eu及びEuF₃は赤色の発光及び残光を示す。

【0017】さらに、この蛍光体粒子2は、その周囲がガラス成分3によって覆われている。蛍光体粒子2の周囲をガラス成分3によって覆うことで、電子線励起において発光効率を上げることができる。このガラス成分3は、(—SiO—)で表される。

【0018】従って、本実施の形態に係る蛍光体1は、光吸収及び発光特性の向上が達成されたものとなる。そして、このような蛍光体1は、つぎに示すようにして製造される。なお、以下の説明においては、Tbがドーブされた硫化亜鉛をZnS：Tbのように表記する。

【0019】まず、共沈を利用した液相反応にて、付活剤がドーブされた硫化亜鉛からなる蛍光体粒子2を形成する。

【0020】ここで、共沈を利用した液相反応とは、所定の溶媒中で硫化亜鉛を合成するに際して、付活剤となる原子を有する塩を反応系に共存させる反応である。なお、このとき、硫化亜鉛にドーブされる付活剤としては、1種類の原子である必要はなく、複数種類の原子からなるものであってもよい。

【0021】具体的には、ZnS：Tbを製造する際には、下記のような液相反応となる。

【0022】

【化1】

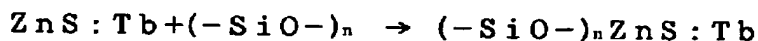
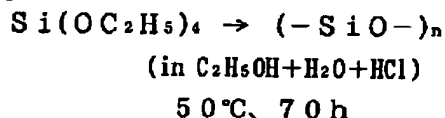
として液相反応中に添加される。このとき付活剤となる原子を有する塩としては、その原子の種類に応じて酢酸塩、硝酸塩、硫酸鉛等を挙げるができる。

【0024】次に、得られた蛍光体粒子2と、ガラス成分3とを反応させて、蛍光体粒子2の周囲をガラス成分3でコーティングして蛍光体1を得る。

【0025】このガラス成分3は、次式に示すように、テトラエトキシシランをエタノール、イオン交換水、塩酸中で重合して得られたゲルからなる。

【0026】

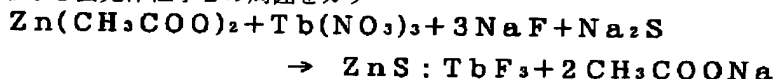
【化2】



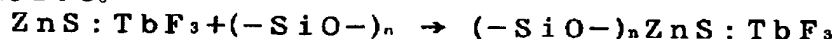
【0029】このようにして、付活剤がドーブされた硫化亜鉛からなる蛍光体粒子2の周囲が、ガラス成分3によって覆われてなる蛍光体1が得られる。

【0030】さらに、この蛍光体1に対して紫外線を照射する紫外線照射処理を施すことが好ましい。蛍光体1に対して紫外線照射処理を施すことで、蛍光体1の電子線励起における発光効率をさらに高めることができる。

【0031】なお、上記の説明では付活剤としてTbを用いたZnS:Tbからなる蛍光体粒子2の周囲をガラ

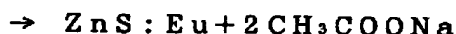
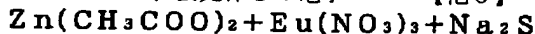


【0034】そして、ZnS:TbF₃からなる蛍光体粒子2の周囲をガラス成分3でコーティングする際には、下記のような反応となる。

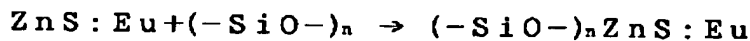


【0036】このようにして、付活剤がドーブされた硫化亜鉛からなる蛍光体粒子2の周囲が、ガラス成分3によって覆われてなる蛍光体1が得られる。

【0037】さらに、この蛍光体1に対して紫外線を照射する紫外線照射処理を施すことが好ましい。蛍光体1に対して紫外線照射処理を施すことで、蛍光体1の電子



【0040】そして、ZnS:Euからなる蛍光体粒子2の周囲をガラス成分3でコーティングする際には、下記のような反応となる。



【0042】このようにして、付活剤がドーブされた硫化亜鉛からなる蛍光体粒子2の周囲が、ガラス成分3によって覆われてなる蛍光体1が得られる。

【0043】さらに、この蛍光体1に対して紫外線を照射する紫外線照射処理を施すことが好ましい。蛍光体1に対して紫外線照射処理を施すことで、蛍光体1の電子

【0027】そして、ZnS:Tbからなる蛍光体粒子2とガラス成分3とを反応させて、蛍光体粒子2の周囲をガラス成分3でコーティングする際には、下記のような反応となる。

【0028】

【化3】

ス成分3でコーティングして蛍光体1を得る場合の製造方法について説明したが、他の付活剤を用いた場合にも、上記と同様にして蛍光体1を得ることができる。

【0032】具体的には、付活剤としてTbF₃がドーブされた硫化亜鉛ZnS:TbF₃を製造する際には、下記のような液相反応となる。

【0033】

【化4】

【0035】

【化5】

線励起における発光効率をさらに高めることができる。

【0038】また、付活剤としてEuがドーブされた硫化亜鉛ZnS:Euを製造する際には、下記のような液相反応となる。

【0039】

【化6】

【0041】

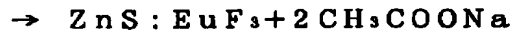
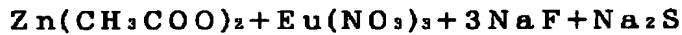
【化7】

線励起における発光効率をさらに高めることができる。

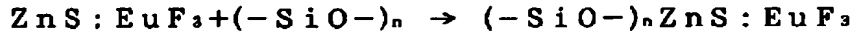
【0044】また、付活剤としてEuF₃がドーブされた硫化亜鉛ZnS:EuF₃を製造する際には、下記のような液相反応となる。

【0045】

【化8】



【0046】そして、 $\text{ZnS} : \text{EuF}_3$ からなる蛍光体粒子2の周囲をガラス成分3でコーティングする際には、下記のような反応となる。



【0048】このようにして、付活剤がドーブされた硫化亜鉛からなる蛍光体粒子2の周囲が、ガラス成分3によって覆われてなる蛍光体1が得られる。

【0049】さらに、この蛍光体1に対して紫外線を照射する紫外線照射処理を施すことが好ましい。蛍光体1に対して紫外線照射処理を施すことで、蛍光体1の電子線励起における発光効率をさらに高めることができる。

【0050】

【実施例】本発明にかかる蛍光体の製造方法を用いて、ナノクリスタル蛍光体を作製した。

【0051】〈実施例1〉まず、付活剤としてTbを用いた場合を示す。以下に $\text{ZnS} : \text{Tb}$ の製造工程を示す。

【0052】まず、テトラエトキシシラン50gを、エタノール76.6g、イオン交換水46.6g、塩酸(12規定)1.5g中で70時間、50℃で重合させた。そして、重合してできたゲルを12.5g量り取り、50gのイオン交換水中で3時間攪拌した。これによりガラス成分の原料が作製された。

【0053】次に、酢酸亜鉛のメタノール溶液(0.133mol/l)を100mlと硝酸テルビウムのメタノール溶液(0.024mol/l)を16.6mlとをマグネチックスターラーを用いて攪拌し、混合溶液を得た。そして、この混合溶液を、マグネチックスターラーを用いて攪拌している状態の硫化ナトリウムの水溶液(0.48mol/l)33.3mlに添加し、さらに激しく20分間攪拌した。

【0054】次に、上記のガラス成分の原料を、20分間攪拌した共沈溶液に添加し、さらに20分間攪拌した。その後、遠心分離器を用いて、3000rpmで20分間遠心分離を行い、沈殿物を得た。そして、この沈殿物を80℃で24時間送風乾燥し、得られた固体物を粉碎した後、さらに80℃72時間で送風乾燥することにより $\text{ZnS} : \text{Tb}$ を得た。

【0055】なお、ここでは硝酸テルビウムのメタノール溶液は2.77ml~27.7mlの範囲で添加されることが好ましい。つまり、TbはZnの1molに対して0.5mol%~5mol%の割合で添加されることが好ましく、3mol%が最適である。また、ガラス成分の原料の添加量は、重合してできたゲルが5g~25g、イオン交換水20g~100gの範囲が好ましく、(濃度は何れも20%)、ゲル12.5g、イオン交換水50gが最適である。

【0047】

【化9】

【0056】上記のナノクリスタル蛍光体 $\text{ZnS} : \text{Tb}$ の、電子線励起5kV、50μA条件下での発光スペクトルを図2に示す。 Tb^{3+} の $^6\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ の緑色発光が543nmに観測できる。また、上記蛍光体の輝度は、ガラス成分が無いときに比べて10倍以上高い値を示した。また、粒径は透過型電子顕微鏡写真(TEM: transmission electron microscopy)観察より約3nmであった。

【0057】〈実施例2〉付活剤としてTb、Fを用いた場合を示す。以下に $\text{ZnS} : \text{TbF}_3$ の製造工程を示す。

【0058】まず、上述の実施例1と同様にしてガラス成分の原料を作製した。

【0059】次に、酢酸亜鉛のメタノール溶液(0.133mol/l)100mlと硝酸テルビウムのメタノール溶液(0.024mol/l)16.6mlとフッ化ナトリウムの水溶液(0.072mol/l)16.6mlとをマグネチックスターラーを用いて攪拌して混合溶液を得た。そして、この混合溶液を、マグネチックスターラーを用いて攪拌している状態の硫化ナトリウムの水溶液(0.48mol/l)33.3mlに添加し、さらに激しく20分間攪拌した。

【0060】次に、上記のガラス成分の原料を、20分間攪拌した共沈溶液に添加し、さらに20分間攪拌した。その後、遠心分離器を用いて、3000rpmで20分間遠心分離を行い、沈殿物を得た。そして、この沈殿物を80℃で24時間風乾燥し、得られた固体物を粉碎した後、さらに80℃72時間で送風乾燥することにより $\text{ZnS} : \text{TbF}_3$ を得た。

【0061】なお、ここでは硝酸テルビウムのメタノール溶液は2.77ml~27.7mlの範囲で添加されることが好ましく、また、フッ化ナトリウムの水溶液も2.77ml~27.7mlの範囲で添加されることが好ましい。つまり、TbはZnの1molに対して0.5mol%~5mol%の割合で、Fは1.5mol%~15mol%の割合で添加されることが好ましく、Tbは3mol%が、Fは9mol%が最適である。また、ガラス成分の原料の添加量は、重合してできたゲルが5g~25g、イオン交換水20g~100gの範囲が好ましく、(濃度は何れも20%)、ゲル12.5g、イオン交換水50gが最適である。

【0062】上記のナノクリスタル蛍光体 $\text{ZnS} : \text{TbF}_3$ の電子線励起5kV、50μA条件下での発光スベ

クトルから、 Tb^{3+} の $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ の緑色発光が543 nmに観測できる。また、上記蛍光体の輝度はガラス成分が無いときに比べて10倍以上高い値を示した。また、粒径はTEM観察より約3 nmであった。

【0063】さらに、 $ZnS:TbF_3$ は $ZnS:Tb$ に比べて2.5倍以上の明るさを示す。電荷補償を考慮してFを添加することにより、発光効率が高くなることがわかる。

【0064】〈実施例3〉付活剤としてEuを用いた場合を示す。以下に $ZnS:Eu$ の製造工程を示す。

【0065】まず、上述の実施例1と同様にしてガラス成分の原料を作製した。

【0066】次に、酢酸亜鉛のメタノール溶液(0.133 mol/l) 100 mlと硝酸ユーロピウムのメタノール溶液(0.024 mol/l) 16.6 mlとをマグネチックスターラーを用いて攪拌して混合溶液を得た。そして、この混合溶液を、マグネチックスターラーを用いて攪拌している状態の硫化ナトリウムの水溶液(0.48 mol/l) 33.3 mlに添加して、さらに激しく20分間攪拌した。

【0067】次に、上記のガラス成分の原料を、20分間攪拌した共沈溶液に添加し、さらに20分間攪拌した。この後、遠心分離器を用いて、3000 rpmで20分間遠心分離を行い、沈殿物を得た。そして、この沈殿物を80℃で24時間送風乾燥して得られた固体物を粉碎した後、さらに80℃72時間で送風乾燥することにより $ZnS:Eu$ を得た。

【0068】なお、ここでは硝酸ユーロピウムのメタノール溶液は2.77 ml~27.7 mlの範囲で添加されることが好ましい。つまり、EuはZnの1 molに対して0.5 mol%~5 mol%の割合で添加されることが好ましく、3 mol%が最適である。また、ガラス成分の原料の添加量は、重合してできたゲルが5 g~25 g、イオン交換水20 g~100 gの範囲が好ましく、(濃度は何れも20%)、ゲル12.5 g、イオン交換水50 gが最適である。

【0069】上記のナノクリスタル蛍光体 $ZnS:Eu$ の、電子線励起5 kV、50 μ A条件下での発光スペクトルを図3に示す。 Eu^{3+} の $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ の赤色発光が616 nmに観測できる。また、上記蛍光体の輝度はガラス成分が無いときに比べて5倍以上高い値を示した。また、粒径はTEM観察より約3 nmであった。

【0070】〈実施例4〉付活剤としてEu、Fを用いた場合を示す。以下に $ZnS:EuF_3$ の製造工程を示す。

【0071】まず、上述の実施例1と同様にしてガラス成分の原料を作製した。

【0072】次に、酢酸亜鉛のメタノール溶液(0.133 mol/l) 100 mlと硝酸ユーロピウムのメタノール溶液(0.024 mol/l) 16.6 mlとフ

ッ化ナトリウムの水溶液(0.072 mol/l) 16.6 mlとをマグネチックスターラーを用いて攪拌して混合溶液を得た。そして、この混合溶液を、マグネチックスターラーを用いて攪拌している状態の硫化ナトリウムの水溶液(0.48 mol/l) 33.3 mlに添加して、さらに激しく20分間攪拌した。

【0073】上記のガラス成分の原料を、20分間攪拌した共沈溶液に添加し、さらに20分間攪拌した。この後、遠心分離器を用いて、3000 rpmで20分間遠心分離を行い、沈殿物を得た。そして、この沈殿物を80℃で24時間送風乾燥して得られた固体物を粉碎した後、さらに80℃72時間で送風乾燥することにより $ZnS:EuF_3$ を得た。

【0074】ここでは硝酸ユーロピウムのメタノール溶液は2.77 ml~27.7 mlの範囲で添加されることが好ましく、また、フッ化ナトリウムの水溶液も2.77 ml~27.7 mlの範囲で添加されることが好ましい。つまり、EuはZnの1 molに対して0.5 mol%~5 mol%の割合で、Fは1.5 mol%~15 mol%の割合で添加されることが好ましく、Euは3 mol%が、Fは9 mol%が最適である。また、ガラス成分の原料の添加量は、重合してできたゲルが5 g~25 g、イオン交換水20 g~100 gの範囲が好ましく、(濃度は何れも20%)、ゲル12.5 g、イオン交換水50 gが最適である。

【0075】上記のナノクリスタル蛍光体 $ZnS:EuF_3$ の電子線励起5 kV、50 μ A条件下での発光スペクトルから、 Eu^{3+} の $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ の赤色発光が616 nmに観測できる。また、上記蛍光体の輝度はガラス成分が無いときに比べて5倍以上高い値を示した。また、粒径はTEM観察より約3 nmであった。

【0076】さらに、 $ZnS:EuF_3$ は $ZnS:Eu$ に比べて2.7倍以上の明るさを示す。電荷補償を考慮してFを添加することにより、発光効率が高くなることがわかる。

【0077】以下に示す実験例5~実施例8では、蛍光体に対して紫外線処理を行った場合の効果について調べた。

【0078】〈実施例5〉まず、付活剤としてTbを用いた場合を示す。

【0079】まず、上述した実施例1と同様にして、周囲がガラス成分でコーティングされてなる $ZnS:Tb$ を得た。

【0080】次に、得られた $ZnS:Tb$ に対して、出力150 Wの紫外線照射装置を用いて、波長379 nmの紫外線を5時間照射することにより、ナノクリスタル蛍光体 $ZnS:Tb$ を得た。

【0081】なお、ここでは、照射する紫外線の波長は365 nm~385 nmの範囲が好ましく、最も好ましい波長は379 nmである。また、紫外線の照射時間

は、出力150Wの紫外線照射装置を用いた場合に、5時間以上とすることが好ましい。

【0082】上記のナノクリスタル蛍光体ZnS:Tbの、電子線励起5kV、50μA条件下での発光スペクトルを図4に示す。Tb³⁺の⁵D₄→⁷F₅の緑色発光が543nmに観測できる。また、紫外線照射時間に対する相対輝度を図5に示す。紫外線を5時間照射した蛍光体の輝度は、紫外線を照射しないときに比べて1.28倍高い値を示した。また、粒径はTEM観察より約3nmであった。

【0083】〈実施例6〉付活剤としてTb、Fを用いた場合を示す。

【0084】まず、上述した実施例2と同様にして、周囲がガラス成分でコーティングされてなるZnS:TbF₃を得た。

【0085】次に、得られたZnS:TbF₃に対して、出力150Wの紫外線照射装置を用いて、波長379nmの紫外線を5時間照射することにより、ナノクリスタル蛍光体ZnS:Tbを得た。

【0086】なお、ここでは、照射する紫外線の波長は365nm～385nmの範囲が好ましく、最も好ましい波長は379nmである。また、紫外線の照射時間は、出力150Wの紫外線照射装置を用いた場合に、5時間以上とすることが好ましい。

【0087】上記のナノクリスタル蛍光体ZnS:TbF₃の電子線励起5kV、50μA条件下での発光スペクトルから、Tb³⁺の⁵D₄→⁷F₅の緑色発光が543nmに観測できる。また、紫外線を5時間照射した蛍光体の輝度は、紫外線を照射しないときに比べて1.3倍高い値を示した。また、粒径はTEM観察より約3nmであった。

【0088】さらに、ZnS:TbF₃はZnS:Tbに比べて2.5倍以上の明るさを示す。紫外線を照射した場合においても、電荷補償を考慮してFを添加することにより、発光効率が高くなることがわかる。

【0089】〈実施例7〉まず、付活剤としてEuを用いた場合を示す。

【0090】まず、上述した実施例3と同様にして、周囲がガラス成分でコーティングされてなるZnS:Euを得た。

【0091】次に、得られたZnS:Euに対して、出力150Wの紫外線照射装置を用いて、波長379nmの紫外線を5時間照射することにより、ナノクリスタル蛍光体ZnS:Tbを得た。

【0092】なお、ここでは、照射する紫外線の波長は365nm～385nmの範囲が好ましく、最も好ましい波長は379nmである。また、紫外線の照射時間は、出力150Wの紫外線照射装置を用いた場合に、5時間以上とすることが好ましい。

【0093】上記のナノクリスタル蛍光体ZnS:Eu

の、電子線励起5kV、50μA条件下での発光スペクトルを図6に示す。Eu³⁺の⁵D₀→⁷F₂の赤色発光が616nmに観測できる。また、紫外線照射時間に対する相対輝度を図7に示す。紫外線を5時間照射した蛍光体の輝度は、紫外線を照射しないときに比べて1.35倍高い値を示した。また、粒径はTEM観察より約3nmであった。

【0094】〈実施例8〉付活剤としてEu、Fを用いた場合を示す。

10 【0095】まず、上述した実施例4と同様にして、周囲がガラス成分でコーティングされてなるZnS:EuF₃を得た。

【0096】次に、得られたZnS:EuF₃に対して、出力150Wの紫外線照射装置を用いて、波長379nmの紫外線を5時間照射することにより、ナノクリスタル蛍光体ZnS:Euを得た。

【0097】なお、ここでは、照射する紫外線の波長は365nm～385nmの範囲が好ましく、最も好ましい波長は379nmである。また、紫外線の照射時間は、出力150Wの紫外線照射装置を用いた場合に、5時間以上とすることが好ましい。

【0098】上記のナノクリスタル蛍光体ZnS:EuF₃の電子線励起5kV、50μA条件下での発光スペクトルから、Eu³⁺の⁵D₀→⁷F₂の赤色発光が616nmに観測できる。また、紫外線を5時間照射した蛍光体の輝度は、紫外線を照射しないときに比べて1.36倍高い値を示した。また、粒径はTEM観察より約3nmであった。

【0099】さらに、ZnS:EuF₃はZnS:Euに比べて2.7倍以上の明るさを示す。紫外線を照射した場合においても、電荷補償を考慮してFを添加することにより、発光効率が高くなることがわかる。

【0100】上述した実施例5～実施例8から、ナノクリスタル蛍光体に対して紫外線を照射することにより、当該ナノクリスタル蛍光体の電子線励起における発光強度を向上できることがわかった。

【0101】

【発明の効果】本発明では、蛍光体粒子の周囲をガラス成分で覆い、必要に応じてさらに紫外線を照射することにより、電子線励起において発光光度が向上した蛍光体を得ることができる。

【0102】従って、本発明では、ナノサイズといった超微細であり、低電圧でも励起発光することが可能で、さらに発光効率の高い蛍光体を実現することができ、これらの蛍光体は、FEDや高精細CRTに特に適したものととなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる蛍光体粒子の構成例を示す断面図である。

【図2】実施例1で作製した蛍光体粒子の発光スペクト

ル図である。

【図 3】実施例 3 で作製した蛍光体粒子の発光スペクトル図である。

【図 4】実施例 5 で作製した蛍光体粒子の発光スペクトル図である。

【図 5】実施例 5 で作製した蛍光体粒子について、紫外線照射時間と相対輝度との関係を示す図である。

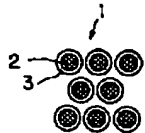
【図 6】実施例 7 で作製した蛍光体粒子の発光スペクトル図である。

【図 7】実施例 7 で作製した蛍光体粒子について、紫外線照射時間と相対輝度との関係を示す図である。

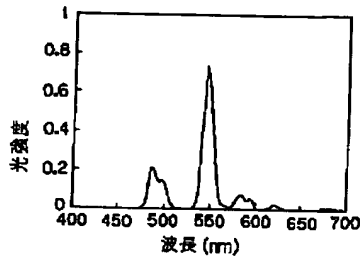
【符号の説明】

1 蛍光体、 2 蛍光体粒子、 3 ガラス成分

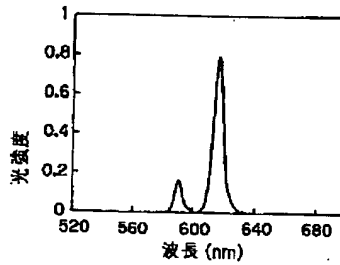
【図 1】



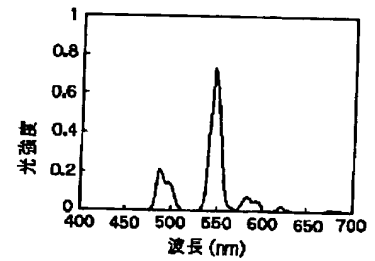
【図 2】



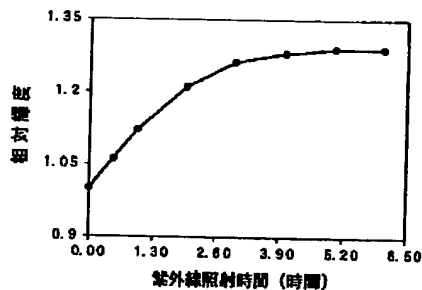
【図 3】



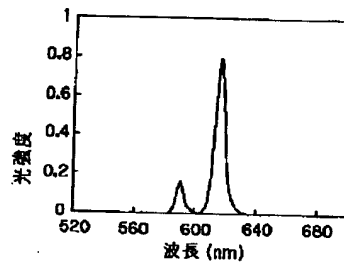
【図 4】



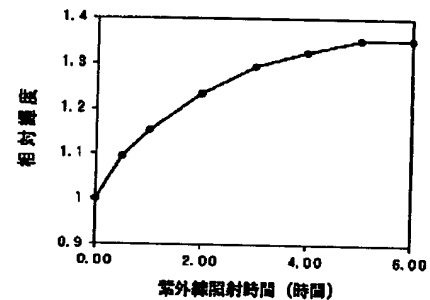
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(72)発明者 楠木 常夫
東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 35 号 ソニ
ー株式会社内

(72)発明者 大野 勝利
東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 35 号 ソニ
ー株式会社内

F ターム(参考) 3K007 AB03 AB04 DB02 DC03 DC04
4H001 CC11 XA16 XA30 YA09 YA63
YA65